

【書類名】 特許願  
【整理番号】 542036JP01  
【提出日】 平成14年12月11日  
Dec. 12<sup>th</sup>. 2002 → 優先権主張日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217  
株式会社トリケミカル研究所内  
【氏名】 町田 英明 Mr. Hideaki Machida  
【特許出願人】  
【識別番号】 591006003  
【氏名又は名称】 株式会社トリケミカル研究所

Company Name: Tri Chemical Laboratory Inc.

Address: 8154-217 Uenohara, Uenohara-Machi, Kitatsuru-Gun, Yamanashi, 409-0112 J

APAN

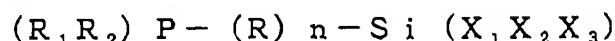
【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅下地膜形成材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式〔I〕で表される化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料。

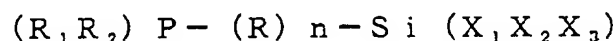
一般式〔I〕



〔一般式〔I〕中、 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ は、少なくとも一つが加水分解性の基である。 $R_1$ ,  $R_2$ は、アルキル基である。 $R$ は、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。 $n$ は1～6の整数である。〕

【請求項2】 下記の一般式〔I〕で表される化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料。

一般式〔I〕



〔一般式〔I〕中、 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ は、少なくとも一つがハロゲン、アルコキシド基、アミノ基、及びイソシアネート基の群の中から選ばれる何れかである。 $R_1$ ,  $R_2$ は、炭素数が1～21のアルキル基である。 $R$ は、炭素数が1～50のものであって、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。 $n$ は1～6の整数である。〕

【請求項3】  $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基をSi-O結合を介して基板に結合させる為の銅下地膜形成材料であって、一般式〔I〕で表される化合物と溶剤とを含むことを特徴とする請求項1又は請求項2の銅下地膜形成材料。

【請求項4】 一般式〔I〕で表される化合物が、1-ジメチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリ

エトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジエチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリクロロシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリジメチルアミノシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリイソシアネートシリルエタン、及び1-ジフェニルフォスフィノー4-トリエトキシシリルエチルベンゼンの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上であることを特徴とする請求項1～請求項3いずれかの銅下地膜形成材料。

【請求項5】 銅下地膜形成材料を基板表面に接触させて銅下地膜を形成することを特徴とする請求項1～請求項4いずれかの銅下地膜形成材料。

【請求項6】 下地膜は $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、

前記下地膜は、基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1X_2X_3)$ との反応が液相中で行われるようにすることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの銅下地膜形成材料。

【請求項7】 下地膜は $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、

前記下地膜は、基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1X_2X_3)$ との反応が気相中で行われるようにすることを特徴とする請求項1～請求項5の銅下地膜形成材料。

【請求項8】 下地膜は $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、

前記下地膜は、基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1X_2X_3)$ との反応が超臨界流体中で行われるようにすることを特徴とする請求項1～請求項5の銅下地膜形成材料。

【請求項 9】 基板表面の $\text{-OH}$ と $\text{-Si (X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{)}$ との反応が室温 $\sim 450^\circ\text{C}$ の条件で行われるようにすることを特徴とする請求項 1～請求項 8 いずれかの銅下地膜形成材料。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銅下地膜形成材料に関する。

【発明が解決しようとする課題】

近年、LSIの進歩は著しく、そのサイズは縮小の一途を辿っている。これに応じて信号伝達が行われる配線の幅も縮小し、超細線化している。そして、従来のW膜、更にはAl膜では、その抵抗値が細線化に耐えられないと言われており、より抵抗値が低いCuを採用することが提案されている。

しかしながら、抵抗値がより低いCuの採用には、WやAlでは無かった幾つかの問題点が有る。

その一つに、銅が周辺へ拡散してしまう点が挙げられる。そして、銅が周辺に拡散すると、LSIとしての機能も大きく喪失してしまう。

そこで、銅の拡散防止の為の合金膜（バリアメタル：TiN, TaW, ZrN, VN, TiSiN等）を下地膜として設けることが提案されている。

ところで、上記合金膜がバリアメタルとして有効な機能を奏する為には合金膜の厚さに下限が有り、薄すぎたのでは、バリアメタルとはならない。一方、今後の予想される銅配線膜の幅は $0.1\mu\text{m}$ を下回るであろうと言われている。この為、バリアメタルの厚さを薄く出来ないとなると、銅配線膜の厚さをそれだけ薄くせざるを得ず、そうすると銅配線膜の幅が $0.1\mu\text{m}$ を下回ることも相俟って、銅配線膜の断面積が小さなものになってしまう。これでは、何の為に低抵抗な銅を配線に用いるのか判らなくなる。

すなわち、上記のような合金膜には限界が見えて来ている。

第2の問題点として、銅と下地との間の密着性が劣ることが挙げられる。例えば、下地がSiやSiO<sub>2</sub>いずれの場合であっても、銅膜（めっき銅膜やCVD銅膜）は簡単に剥離してしまう。特に、上記バリアメタルとして最も有効と言われているTa系膜が下地膜として設けられている場合、その密着度は最悪とも言われており、銅を成膜すると同時に剥がれてしまうことさえ有る。

従って、本発明が解決しようとする課題は、上記のようなバリアメタルに代わる新しい下地膜を提供することである。

特に、上記のようなバリアメタルより薄くても銅の拡散を防止できると共に銅配線膜の密着性に優れた下地膜を提供することである。

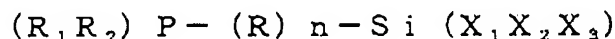
#### 【課題を解決するための手段】

前記の課題に対する研究開発を鋭意押し進めて行くうちに、有機燐-珪素系  $[(R_1R_2)P-(R)_n-Si-O]$  の分子膜は数十Åの厚さでも、銅の拡散を効果的に防止でき、かつ、銅膜の密着性にも優れていることを見出すに至った。

このような知見を基にして本発明が達成されたものであり、前記の課題は、

下記の一般式 [I] で表される化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料によって解決される。

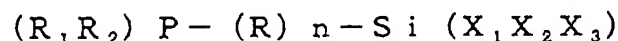
一般式 [I]



[一般式 [I] 中、X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>は、少なくとも一つが加水分解性の基である。R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は、アルキル基である。Rは、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。nは1～6の整数である。]

特に、下記の一般式 [I] で表される化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料によって解決される。

一般式 [I]



[一般式 [I] 中、 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ は、少なくとも一つがハロゲン、アルコキシド基、アミノ基、及びイソシアネート基の群の中から選ばれる何れかである。 $R_1$ ,  $R_2$ は、炭素数が1～21のアルキル基である。 $R$ は、炭素数が1～50のものであって、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。 $n$ は1～6の整数である。]

中でも、1-ジメチルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノ-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジエチルフォスフィノ-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノ-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリクロロシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリスジメチルアミノシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリイソシアネートシリルエタン、及び1-ジフェニルフォスフィノ-4-トリエトキシシリルエチルベンゼンの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料によって解決される。

又、銅下地膜形成材料を基板表面に接触させて銅下地膜を形成することを特徴とする銅下地膜形成材料によって解決される。

又、下地膜は $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、この下地膜は、基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1X_2X_3)$ との反応が液相中で行われるようにすることを特徴とする銅下地膜形成材料によって解決される。

又、下地膜は $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、この下地膜は、基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1X_2X_3)$ との反応が気相中で行われるようにすることを特徴とする銅下

地膜形成材料によって解決される。

又、下地膜は  $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$  基が  $Si-O$  結合を介して基板に結合したものであり、この下地膜は、基板表面の  $-OH$  と  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が超臨界流体中で行われるようにすることを特徴とする銅下地膜形成材料によって解決される。

さらに、基板表面の  $-OH$  と  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が室温～450℃の条件で行われるようにすることを特徴とする銅下地膜形成材料によって解決される。

すなわち、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$  基が基板表面に付いていると、これが数十Å厚と言った厚さでも、その上に銅膜が設けられた場合、銅の拡散は効果的に防止されており、かつ、銅膜の密着性が高く、剥離し難いものであった。

尚、上記特徴の機能性分子膜  $[(R_1R_2)P-(R)_n-Si$  基を  $Si-O$  結合を介して基板に付いた膜] は、上記した化合物を含む溶液中に浸漬することによって得られる。すなわち、上記した化合物を含む溶液中に基板を浸漬することによって、基板表面の  $-OH$  と上記した化合物における  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が液相中で行われ、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$  基が  $Si-O$  結合を介して付いた基板が簡単に得られる。

上記液相法に代わって気相法を用いることも出来る。すなわち、CVDにより上記化合物を基板表面に輸送しても、基板表面の  $-OH$  と上記した化合物における  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が気相中で行われ、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$  基が  $Si-O$  結合を介して付いた基板が簡単に得られる。

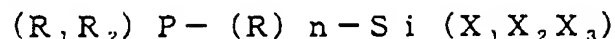
或いは、基板表面の  $-OH$  と  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が超臨界流体中で行う手法が採用されても良い。

上記基板表面の  $-OH$  と  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応は、室温～450℃の条件で行われることが好ましい。

【発明の実施の形態】

本発明の銅配線膜用下地膜形成材料は、下記の一般式〔I〕で表される化合物を含む。

一般式〔I〕



〔一般式〔I〕中、 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ は、少なくとも一つが加水分解性の基である。特に、基板表面の $-OH$ と反応して、遊離の $HX$ と $[(R_1R_2)P-(R)_n-Si-O-基板]$ とが出来る加水分解性の基である。中でも、ハロゲン、アルコキシド基、アミノ基、及びイソシアネート基の群の中から選ばれる何れかである。 $R_1$ ,  $R_2$ は、アルキル基である。特に、炭素数が1～21のアルキル基である。中でも、炭素数が1～14のアルキル基である。 $R$ は、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。特に、炭素数が1～50のものであって、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。中でも、炭素数が1～5のものであって、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。 $n$ は1～6の整数である。〕

上記一般式〔I〕で表される化合物の中でも、1-ジメチルフォスフィノー-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジエチルフォスフィノー-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリクロロシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリスジメチルアミノシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリイソシアネートシリルエタン、又は1-ジフェニルフォスフィノー-4-トリエトキシシリルエチルベンゼンが好ましいものである。



本発明の銅配線膜用下地膜形成材料は、銅膜が設けられる基板に銅下地膜を形成するための材料であって、銅下地膜形成材料を基板表面に接触させて使用する。特に、銅配線膜が設けられる基板に銅配線膜用下地膜を形成する方法には、上記の銅下地膜形成材料を基板表面に接触させる工程と、前記工程で起きる反応副生物を基板表面から除去する工程とを具備する。例えば、上記特徴の機能性分子膜  $[(R_1R_2)P-(R)_n-Si]$  基を  $Si-O$  結合を介して基板に付いた膜は、上記した化合物を含む溶液中に浸漬することによって得られる。すなわち、上記した化合物を含む溶液中に基板を浸漬することによって、基板表面の  $-OH$  と上記した化合物における  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が液相中で行われ、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$  基が  $Si-O$  結合を介して付いた基板が簡単に得られる。液相法に代わって気相法を用いることも出来る。例えば、CVDにより上記化合物を基板表面に輸送しても、基板表面の  $-OH$  と上記した化合物における  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が気相中で行われ、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$  基が  $Si-O$  結合を介して付いた基板が簡単に得られる。或いは、基板表面の  $-OH$  と  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応が超臨界流体中で行う手法が採用されても良い。そして、上記基板表面の  $-OH$  と  $-Si(X_1X_2X_3)$  との反応は、室温（例えば、 $25^{\circ}C$ ）～ $450^{\circ}C$  の条件で行われる。

以下、更に具体的な実施例を挙げて説明する。

#### 【実施例1】

基板として表面に  $SiO_2$  熱酸化膜が形成されたシリコン基板を用いた。そして、表面が  $Si-OH$  ターミネート処理された基板を、 $60^{\circ}C$  に加熱された1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタンの1体積%トルエン溶液に浸漬した。1時間後、取り出してトルエンで洗浄し、乾燥した。そして、 $120^{\circ}C$  で4分間加熱することによって残留溶媒および副生物を除去した。

上記のようにして得られた基板の表面を反射率計で測定した処、厚さが

1. 2 nmのほぼ均一な薄膜が形成されていることが判った。

この薄膜をFT-IRで測定した処、 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}-$ に相当するピークが認められた。

上記薄膜が形成された後、ヘキサフルオロアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン付加体を原料としてCVD法により厚100 nmの銅の薄膜を形成した。

そして、この銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べた処、下地膜がこれまでのバリアメタルの場合には剥離していたのに対して、本実施例の場合には剥離が認められなかった。

又、Back side SIMSによって、下地膜への銅の拡散を調べたが、銅の拡散は認められなかった。

#### 【実施例2～13】

実施例1において用いた1-ジフェニルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタンの代わりに、

- 1-ジメチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン (実施例2)、
- 1-ジエチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン (実施例3)、
- 1-ジメチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン (実施例4)、
- 1-ジエチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン (実施例5)、
- 1-ジフェニルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン (実施例6)、
- 1-ジメチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン (実施例7)、
- 1-ジエチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン (実施例8)、
- 1-ジフェニルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン (実施例9)、
- 1-ジフェニルフォスフィノー2-トリクロロシリルエタン (実施例10)、
- 1-ジフェニルフォスフィノー2-トリスジメチルアミノシリルエタン (実施例11)、
- 1-ジフェニルフォスフィノー2-トリイソシアネートシリルエタン (実施例12)、
- 1-ジフェニルフォスフィノー4-トリエトキシシリルエチルベンゼン

### (実施例 13)

を用いて実施例 1 と同様に行った。

その結果、何れの実施例においても、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が  $Si-O$  結合を介して基板に結合した構造の厚さが  $1.2 \sim 2.2 \text{ nm}$  の薄膜が形成されており、そして銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べた処、銅薄膜の剥離は認められず、かつ、Back side SIMS によって下地膜への銅の拡散を調べた処、銅の拡散は認められないものであった。

### 【実施例 14～26】

実施例 1～実施例 13 において用いた表面に  $SiO_2$  熱酸化膜が形成されたシリコン基板の代わりに、アルキルシリコン系低誘電率膜が設けられたシリコン基板を用い同様に行った。

その結果、何れの実施例においても、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が  $Si-O$  結合を介して基板に結合した構造の厚さが  $1.2 \sim 2.2 \text{ nm}$  の薄膜が形成されており、そして銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べた処、銅薄膜の剥離は認められず、かつ、Back side SIMS によって下地膜への銅の拡散を調べた処、銅の拡散は認められないものであった。

### 【実施例 27】

図 1 は成膜装置 (MOCVD) の概略図である。同図中、1a, 1b は原料容器、3 は加熱器、4 は分解反応炉、5 は基板、9 はガス吹出しシャワーヘッドである。

容器 1a には 1-ジメチルフォスフィノー-2-トリメトキシシリルエタンが入れられており、 $90^\circ\text{C}$  で保持されている。又、容器 1b には水が入れられており、室温で保持されている。そして、容器 1a, 1b には、キャリアガスとしてアルゴンが  $1 \sim 10 \text{ ml/min}$  の割合で吹き込まれた。分解反応炉 4 内は  $1 \sim 100 \text{ Pa}$  にされ、基板温度は  $40 \sim 200^\circ\text{C}$  に保持されている。そして、始めに水の蒸気を送ることによって基板表面を  $-OH$  化処理し、この後で 1-ジメチルフォスフィノー-2-トリメトキシシ

リルエタンの蒸気を送って成膜を行った。

上記のようにして得られた基板の表面を反射率計で測定した処、厚さが1.2nmのほぼ均一な薄膜が形成されていることが判った。

この薄膜をFT-IRで測定した処、 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}-$ に相当するピークが認められた。

上記薄膜が形成された後、ヘキサフルオルアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン付加体を原料としてCVD法により厚さ140nmの銅の薄膜を形成した。

そして、この銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べた処、下地膜がこれまでのバリアメタルの場合には剥離していたのに対して、本実施例の場合には剥離が認められなかった。

又、Back side SIMSによって、下地膜への銅の拡散を調べたが、銅の拡散は認められなかった。

又、上記シリコン基板の代わりにアルキルシリコン系低誘電率膜が設けられたシリコン基板を用いて同様に行い、同様な試験を行った処、同様な特長を示すものであった。

#### 【実施例28～39】

実施例27において用いた1-ジフェニルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタンの代わりに、

- 1-ジメチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン(実施例28)、
- 1-ジエチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン(実施例29)、
- 1-ジメチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン(実施例30)、
- 1-ジエチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン(実施例31)、
- 1-ジフェニルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン(実施例32)、
- 1-ジメチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン(実施例33)、
- 1-ジエチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン(実施例34)、

1-ジフェニルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン（実施例35）、

1-ジフェニルフォスフィノー2-トリクロロシリルエタン（実施例36）、

1-ジフェニルフォスフィノー2-トリスジメチルアミノシリルエタン（実施例37）、

1-ジフェニルフォスフィノー2-トリイソシアネートシリルエタン（実施例38）、

1-ジフェニルフォスフィノー4-トリエトキシシリルエチルベンゼン（実施例39）

を用いて実施例27と同様に行った。

その結果、何れの実施例においても、 $(R_1R_2)P-(R)_n-Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合した構造の厚さが1.2～2.2nmの薄膜が形成されており、そして銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べた処、銅薄膜の剥離は認められず、かつ、Back side SIMSによって下地膜への銅の拡散を調べた処、銅の拡散は認められないものであった。

#### 【実施例40】

基板として表面に $SiO_2$ 熱酸化膜が形成されたシリコン基板を用いた。そして、表面が $Si-OH$ ターミネート処理された基板を反応室に置き、60℃に加熱された1-ジフェニルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタンの1体積%の $CO_2$ 超臨界流体と反接触させた。1時間後に、基板を反応室から取り出さずに $CO_2$ 超臨界流体で洗浄し、更に基板を $CO_2$ 超臨界流体中120℃で4分間加熱した。

上記のようにして得られた基板の表面を反射率計で測定した処、厚さが1.2nmのほぼ均一な薄膜が形成されていることが判った。

この薄膜をFT-IRで測定した処、 $Ph_2PCH_2CH_2SiO-$ に相当するピークが認められた。

上記薄膜が形成された後、ヘキサフルオルアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン付加体を原料としてCVD法により厚100nmの銅の

薄膜を形成した。

そして、この銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べた処、下地膜がこれまでのバリアメタルの場合には剥離していたのに対して、本実施例の場合には剥離が認められなかった。

又、Back side SIMSによって、下地膜への銅の拡散を調べたが、銅の拡散は認められなかった。

#### 【発明の効果】

薄くても銅の拡散を防止でき、かつ、銅配線膜の密着性に優れた下地膜が形成できる。そして、高性能な半導体装置が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

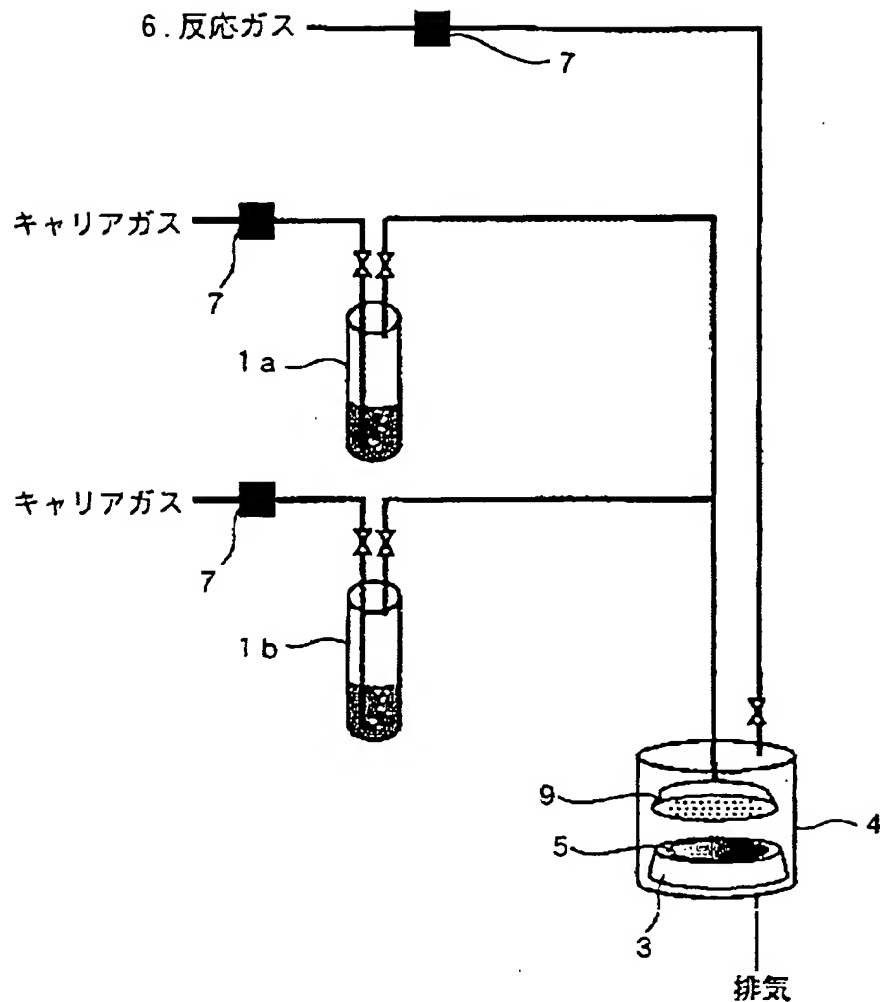
成膜装置（CVD）の概略図

##### 【符号の説明】

1 a, 1 b	原料容器
3	加熱器
4	分解反応炉
5	基板
7	ガスの流量制御器
9	ガス吹出しシャワーヘッド

#### 【書類名】 図面

##### 【図 1】



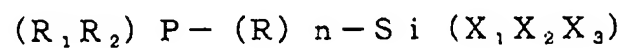
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄くても銅の拡散を防止できると共に銅配線膜の密着性に優れた下地膜を提供することである。

【解決手段】 下記の一般式〔I〕で表される化合物を含む銅下地膜形成材料。

一般式〔I〕



〔一般式〔I〕中、 $(X_1X_2X_3)$  は、少なくとも一つが加水分解性

の基である。 $R_1$ ,  $R_2$ は、アルキル基である。 $R$ は、アルキル基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキル基によって形成される鎖状有機基である。 $n$ は1～6の整数である。]